

[0051]

....

Example 1

First, pitch as a main raw material of the active polycyclic aromatic hydrocarbon material was stabilized. Specifically, powder of coal-based isotropic pitch (softening point of 280°C) was placed on a porcelain plate, and heat-treated in air using a small cylindrical furnace. The heat treatment was performed such that the temperature was raised from a room temperature to 320°C in the course of 2 hours, kept at the same temperature for 2 hours, and then cooled to a room temperature. Thereafter the pitch powder was removed from the cylindrical furnace.

[0052]

Next, a thermal reaction auxiliary was added to and mixed with the stabilized pitch. Zinc chloride was used as a thermal reaction auxiliary. The mixing ratio was as follows: 300 parts by weight of zinc chloride with respect to 100 parts by weight of stabilized pitch. An adequate amount of water was added thereto and mixed together, resulting in obtainment of aqueous slurry (85% by weight of solid content + 15% by weight of water).

[0053]

Next, the above-described aqueous slurry was placed on a graphite plate, and thermal reaction treatment was carried out using a small cylindrical furnace. Thermal reaction treatment was performed such that the temperature was raised to 600°C at a rate of 60°C/hour in a nitrogen atmosphere, kept at the same temperature for 1 hour, and naturally cooled in the furnace. Thereafter the treated material was removed from the furnace.

[0054]

Next, the thermally reacted material thus obtained was washed with dilute hydrochloric acid, and then washed with distilled water until the pH value reached about 7. After washing, the thermally reacted material was dried, resulting in obtainment of a desired active polycyclic aromatic hydrocarbon material.

....

[0064]

....

Example 2

In order to prepare aqueous slurry, 50 parts by weight of aqueous phenol resin (solid state conversion) was mixed, as forming auxiliary material, with 100 parts by weight of stabilized pitch and 450 parts by weight of zinc chloride. Next, the thus-obtained slurry (85% by weight of solid content + 15% by weight of water) was heat-cured at 150°C by a drier, resulting in obtainment of amorphous molded article. Next, this amorphous molded article was placed on a graphite plate. After active polycyclic aromatic hydrocarbon material was obtained in the same manner as in Example 1, an electrode was produced, and a capacitor of the present invention was assembled and caused to charge and discharge.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-274044  
(P2001-274044A)

(43)公開日 平成13年10月5日(2001.10.5)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチコード(参考)
H 0 1 G 9/058		H 0 1 M 4/60	5 H 0 5 0
H 0 1 M 4/60		H 0 1 G 9/00	3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2000-82246(P2000-82246)

(22)出願日 平成12年3月23日(2000.3.23)

(71)出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72)発明者 佐竹 久史

大阪府大阪市中央区平野町4丁目1-2

株式会社関西新技術研究所内

(72)発明者 永野 純子

大阪府大阪市中央区平野町4丁目1-2

株式会社関西新技術研究所内

(74)代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外8名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系電解液を用いたキャパシタ

(57)【要約】

【課題】イオンの吸着サイトとなるマイクロ孔量を増大しつつ、メソ孔の細孔量を適度に抑制して、イオンの大量ドーピングを可能とすることにより、単位重量当たりおよび単位体積当たりの容量の高いキャパシタ用電極を製造し得る活性多環芳香族系炭化水素材料を得ることを主な目的とする。

【解決手段】非水系電解液を用いたキャパシタであって、炭素と水素とを主成分とする活性多環芳香族系炭化水素からなる電極を備えており、前記活性多環芳香族系炭化水素が、

①水素/炭素(原子比)が0.05~0.5であり、

②BET法による比表面積値が1500m<sup>2</sup>/g以上であり、

③BJH法による30Åの微分細孔容積が0.4ml/g以下であり、MP法による7~8Åの細孔容積が0.4ml/g以上である

ことを特徴とするキャパシタ。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】非水系電解液を用いたキャパシタであって、炭素と水素とを主成分とする活性多環芳香族系炭化水素からなる電極を備えており、前記活性多環芳香族系炭化水素が、

- ①水素/炭素(原子比)が0.05~0.5であり、
- ②BET法による比表面積値が $1500\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、
- ③BJH法による $30\text{\AA}$ の微分細孔容積が $0.4\text{ml/g}$ 以下であり、MP法による $7\sim 8\text{\AA}$ の細孔容積が $0.4\text{ml/g}$ 以上である

ことを特徴とするキャパシタ。

【請求項2】前記活性多環芳香族系炭化水素の単位重量当たりの容量が $40\text{F/g}$ 以上であり、且つ前記電極の単位体積当たりの容量が $20\text{F/cm}^3$ 以上である請求項1に記載のキャパシタ。

【請求項3】充電電圧が、 $1.8\sim 3.3\text{V}$ である請求項1または2に記載のキャパシタ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水系電解液を使用するキャパシタに関し、より詳細には、電気伝導性に優れた活性多環芳香族系炭化水素材料からなる電極を備えたキャパシタに関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、地球環境の保全および省資源を目指したエネルギーの有効利用の観点から、深夜電力貯蔵システム、太陽光発電技術に基づく家庭用分散型蓄電システム、電気自動車用の蓄電システムなどが注目を集めている。

【0003】これらの蓄電システムにおける第一の要求事項は、用いられる蓄電デバイスのエネルギー密度が高いことである。この様な要求に対応すべく、高エネルギー密度蓄電デバイスとして、リチウム二次電池、ニッケル水素電池など電池、ならびに高出力および高信頼性を特徴とするキャパシタの開発が精力的に進められている。

【0004】特に、キャパシタに関しては、活性炭を電極材料とする電気二重層キャパシタが、材料コストが低く、製造が容易であることから、注目を集めている。

【0005】活性炭を電極材料として用いる電気二重層キャパシタは、高出力および10万サイクルを超える高信頼性を発揮しうる。しかしながら、その体積当たりの容量が小さいので、十分な蓄電デバイスとして機能させようとする場合には、電気二重層キャパシタの大きな体積が、実用化の妨げになることが多い。このため、体積当たりの容量を向上させるために、以下のような種々の提案がなされている。

【0006】特開平9-275041号公報は、活性炭、比表面積が $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以上のカーボンブラックおよびバインダーからなる電極を用いた高容量、高出力かつ高エネルギー

密度の電気二重層キャパシタが開示されている。その実施例では、比表面積が $2200\text{m}^2/\text{g}$ で平均粒径が $5\mu\text{m}$ の活性炭、比表面積が $1500\text{m}^2/\text{g}$ のカーボンブラック、およびポリテトラフルオロエチレンからなる電極を用いて、 $2.84\text{F}$ の容量を有する電気二重層キャパシタが得られたとされているが、電極体積当たりの容量は、 $19.3\text{F/cm}^3$ (概算値)であり、体積当たりの容量は、到底満足すべきものではない。

【0007】特開平10-70049号公報には、比表面積が $1500\sim 3000\text{m}^2/\text{g}$ で、充填密度が $0.2\sim 1.5\text{g/cm}^3$ の活性炭を電極に用いた高容量の電気二重層キャパシタが開示されており、 $0.60\text{F}$ の容量を有する電気二重層キャパシタが得られているが、体積当たりの容量は、 $18.8\text{F/cm}^3$ (概算値)であり、体積当たりの容量は、やはり到底満足すべきものではない。

【0008】特開平9-63907号公報には、比表面積が $1000\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ で平均粒径が $6\sim 10\mu\text{m}$ の椰子殻活性炭を電極に用いるとともに、非水系電解液を用いた高容量の電気二重層キャパシタが開示されているが、その体積当たりの容量は、 $15.0\text{F/cm}^3$ であり、十分な体積当たりの容量は得られていない。

【0009】特開平9-320906号公報には、黒鉛構造部分と乱層構造部分とを有する活性炭を電極に用いた電気二重層キャパシタが開示されている。その実施例によれば、上記活性炭を粉碎後に $300$ メッシュ(約 $50\mu\text{m}$ )の篩で分級した粉末を用いた電気二重層キャパシタにおいて、 $20\text{F/cm}^3$ を超える容量が得られている。しかしながら、重量当たりの容量は、最大で $37.8\text{F/g}$ であり、電極密度が $0.793\text{g/cm}^3$ と高すぎるため、十分な保液が得られず、キャパシタの特質である高出力および高信頼性に関して、不満足な点を残している。

【0010】特開平8-148388号公報にも、電極密度が $0.9\text{g/cm}^3$ で体積当たりの容量が $26.7\text{F/cm}^3$ の電気二重層キャパシタが記載されているが、上記と同様の理由で、満足すべきものとは言えない。

【0011】さらに、これらの活性炭は、製造そのものは容易であるとはいえ、熱反応温度が高い温度で行われるので、多くのエネルギーを必要とし、製造コストが高くなってしまふ。

【0012】一方、特公平6-43545号公報に開示されている様に、活性炭とは異なる新しい材料も開発されている。この材料は、多環芳香族系炭化水素材料(低温処理炭素材料あるいはポリアセン系有機半導体と一般に呼ばれている)であり、現在優れた半導体材料として広く応用されている。

【0013】ポリアセン系有機半導体は、耐酸化性、耐薬品性、耐熱性などの材料安定性に優れていること、反応条件を選択することにより幅広い導電率が得られること、多くの導電性高分子(ポリアニリン、ポリピロールなど)では困難であった、p型(負イオン)およびn型(陽イ

オン)の両ドーピングが可能であることなどの諸特性を有していることを特徴としている。

【0014】ポリアセン系有機半導体は、1次元グラフアイトの切端が3次元網目状に発達してできた分子レベルの隙間を有した高次構造を持つ。このため、活性炭に比べてイオン吸着能が強く、迅速に大量のドーパントを蓄えることができる。また、ドーパントの出し入れに際しても、材料の体積変化が少なく、非常に安定であるため、二次電池、キャパシタ材料としても注目を集めている。また、この材料は、重金属を全く含まないので、環境にやさしい、安全な高信頼性材料である。

【0015】一般的に有機高分子系材料におけるドーピングのメカニズムとしては、メソ孔から導入され拡散してきたドーパントが、マイクロ孔に吸着されるというモデルが考えられている。ポリアセン系有機半導体の細孔はメソ孔が多く、吸着サイトとなるマイクロ孔が少ない。イオンの導入および拡散にはある程度のメソ孔が必要であるが、余分なメソ孔は材料の充填密度の低下を招く。

【0016】以上のことから、ポリアセン系有機半導体を電極材料にした二次電池やキャパシタは容量が小さくなってしまふ。

【0017】特開平2-220368号公報は、上記ポリアセン系有機半導体を電極材料とする有機電解質電池を開示している。その実施例によれば、体積当たりの容量は、 $18.6\text{F}/\text{cm}^3$  (概算値)であり、充分な体積当たりの容量はやはり得られていない。

【0018】また、上記のポリアセン系有機半導体は、特公平6-43545号公報に記載されている様に、製造時の熱反応温度は、 $500\sim 700^\circ\text{C}$ であり、活性炭と比べて比較的低い温度で製造されているので、製造設備費およびエネルギーコストが、活性炭に比して安価であるという利点がある。

【0019】しかしながら、該ポリアセン系有機半導体は、原料としてレゾール(水溶性フェノール樹脂)を使用するので、原料コストが高いという問題を抱えている。

#### 【0020】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、イオンの吸着サイトとなるマイクロ孔量を増大しつつ、メソ孔の細孔量を適度に抑制して、イオンの大量ドーピングを可能とすることにより、単位重量当たりおよび単位体積当たりの容量の高いキャパシタ用電極を製造し得る活性多環芳香族系炭化水素材料を得ることを主な目的とする。

#### 【0021】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の課題を解決するために、鋭意研究を行なった結果、炭素と水素を主成分とする多環芳香族系炭化水素に特定の物性を付与する場合には、その目的を達成しうることを見出し

た。

【0022】すなわち、本発明は、下記のキャパシタを提供する。

1. 非水系電解液を用いたキャパシタであって、炭素と水素とを主成分とする活性多環芳香族系炭化水素からなる電極を備えており、前記活性多環芳香族系炭化水素が、

①水素/炭素(原子比)が $0.05\sim 0.5$ であり、

②BET法による比表面積値が $1500\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、

③BJH法による $30\text{\AA}$ の微分細孔容積が $0.4\text{ml}/\text{g}$ 以下であり、MP法による $7\sim 8\text{\AA}$ の細孔容積が $0.4\text{ml}/\text{g}$ 以上であることを特徴とするキャパシタ。

2. 前記活性多環芳香族系炭化水素の単位重量当たりの容量が $40\text{F}/\text{g}$ 以上であり、且つ前記電極の単位体積当たりの容量が $20\text{F}/\text{cm}^3$ 以上である上記項1に記載のキャパシタ。

3. 充電電圧が、 $1.8\sim 3.3\text{V}$ である上記項1または2に記載のキャパシタ。

#### 【0023】

【発明の実施の形態】本発明キャパシタにおいて、電極製造に使用する活性多環芳香族系炭化水素材料は、炭化水素を主とする原材料を不活性雰囲気下に熱反応処理に供することにより、得られる。

【0024】炭化水素原材料は、特に限定されないが、ピッチ、コークス、セルロースなどが挙げられる。これらの原材料は、単独で使用して良く、あるいは2種以上の混合物を使用しても良い。特に、広い分野での実用性を左右する材料コストを考慮すると、炭化水素原材料としては、ピッチ、コークスなどの安価な材料がより好ましく、ピッチを主成分とする材料が特に好ましい。

【0025】本発明において主たる原材料として使用する「ピッチを主成分とする炭化水素」は、所望の物性を備えた多環芳香族系炭化水素材料を得ることができる限り、特に限定されるものでないが、石油系ピッチおよび石炭系ピッチが例示される。石油系ピッチの場合には、原油の蒸留残渣、流動性接触分解残渣(デカントオイルなど)、サーマルクラッカーからのボトム油、ナフサクラッキングに際して得られるエチレンタルなどを熱処理により重縮合させた生成物などが挙げられる。また、石炭系ピッチの場合には、石炭の乾留で得られる油分であるコールタルを蒸留し、軽質分を流出させた残渣であるストレートピッチ、およびこれにアントラセン油、タルなどを添加し、加圧下に重縮合させた生成物などが挙げられる。また、これらのピッチを原料として合成されるメソフェーズピッチも、本発明の炭化水素原材料として使用することが出来る。

【0026】これらの安価なピッチは、現在主に製鉄用コークスパインダー、電極用含浸材、コークス用原料、炭素繊維の原料、成形炭素材料バインダーなどの用途に大量に生産されている。本発明で使用する活性多環芳香

族系炭化水素材料の製造に際しては、この様な汎用のピッチを主たる原材料として使用することができる。

【0027】本発明で使用する活性多環芳香族系炭化水素材料は、具体的には、例えば、以下の様な過程を経て製造される。なお、説明を簡略に行うために、ピッチにより、原材料中の炭化水素源を代表させる。

#### 1. ピッチの不融化处理

ピッチをそのままの状態です熱反応処理に供すると、一度溶融して、所望の性状が得られ難いので、熱反応処理前に不融化处理（架橋処理）しておくことが望ましい。ピッチの不融化处理は、例えば100~400℃程度（より好ましくは200~380℃程度の温度）において、ピッチを空气中で加熱する方法、あるいはピッチと硝酸、硫酸などの酸性液体とを接触させる方法などの各種の手法により、行なうことができる。

#### 2. 原材料の調製

次いで、上記の不融化处理を行なったピッチに熱反応助材を加え、均一に混合して、原材料とする。

【0028】熱反応助材としては、例えば、塩化亜鉛、磷酸ナトリウムなどの無機塩を用いることが好ましい。不融化生成物に対する熱反応助材の配合量は、炭化水素源の種類、無機塩の種類、目的とする最終生成物の物性などによって異なるが、通常不融化ピッチ重量に対して、0.5~8倍量程度であり、より好ましくは1~6倍量程度である。

【0029】なお、上記の様にして得られた不融化ピッチと無機塩との混合物からなる原材料（この混合物を単に「原材料混合物」ということがある）の取り扱いを容易とするために、原材料混合物をフィルム状、板状、チップ状などの所定形状に成形しても良い。成形を行う場合には、必要に応じ、成形性を改善するための助材（成形助材）をさらに配合することができる。成形助材としては、例えば、原材料をそのままプレス成形する場合には、セルロースなどの結着性を有する材料を使用することができる。また、加熱成形を行なう場合には、フェノール樹脂（例えば、レゾールなど）などの熱硬化性樹脂を成形助材として使用することも、できる。成形助材の配合量は、原材料の主成分である不融化ピッチ重量に対して、通常0.05~0.5倍量であり、より好ましくは0.1~0.4倍量程度である。フェノール樹脂を成形助材に用いる場合には、50~250℃程度（より好ましくは100~200℃程度）の温度で1~120分程度（より好ましくは5~60分程度）加熱することにより、硬化成形することも可能である。成形助材は、本発明による活性多環芳香族系炭化水素の構造形成に寄与するものであれば、特に限定されない。

#### 3. 熱反応処理

次いで、上記で得られた原材料混合物あるいはその成形物を熱反応処理することにより、本発明キャパシタ用の電極製造材料としての活性多環芳香族系炭化水素材料を得ることができる。

【0030】成形したあるいは未成形の原材料混合物の熱反応処理は、窒素、アルゴン、真空などの不活性雰囲気中で行われる。熱反応温度は、原材料混合物の組成、熱反応条件（昇温速度、熱反応時間、反応雰囲気など）に応じて適宜決定されるが、通常500~750℃程度の範囲内にあり、さらにはピーク温度を550~700℃程度とすることがより好ましい。また、昇温速度は、通常10~250℃/時間程度であり、20~200℃/時間程度とすることが、より好ましい。

10 【0031】この熱反応により、活性多環芳香族系炭化水素構造が形成される。反応度は、反応生成物中の水素原子/炭素原子数比（以下、単に「H/C比」と記すことがある）を基準として、制御することができる。本発明によるキャパシタの電極製造に使用する活性多環芳香族系炭化水素材料のH/C比は、通常0.05~0.5程度であり、より好ましくは0.1~0.3程度であり、特に好ましくは0.15~0.3程度である。H/C比が高すぎる場合には、十分に多環芳香族系共役構造が発達していないので、所定の電気伝導度が得られないため、十分な吸着能が発揮されない。一方、H/C比が低すぎる場合には、炭素化が進行しすぎて通常の活性炭となり、やはり十分な吸着能が得られない。

#### 4. 洗浄および乾燥

次いで、上記で得られた熱反応処理物を洗浄材で洗浄して、熱反応物中に含まれている無機塩を除去する。洗浄材としては、無機塩を除去しうる限り、特に限定されないが、水、希塩酸などが挙げられる。希塩酸を使用する場合には、最終的に水によりさらに洗浄して、塩酸を除去することが好ましい。次いで、洗浄物を乾燥することにより、電極材料として好適な活性多環芳香族系炭化水素材料が得られる。

【0032】本発明キャパシタの電極製造に使用する活性多環芳香族系炭化水素材料は、下記の特性を備えている。

【0033】まず、その水素原子/炭素原子数比は、上述した通り、0.05~0.5の範囲内にある。

40 【0034】また、そのBET法による比表面積値は、H/C比が上記の範囲にある条件下において、通常1500m<sup>2</sup>/g以上であり、好ましくは1800~2500m<sup>2</sup>/gの範囲にある。比表面積値が大きすぎる場合には、単位重量当たりの吸着能は向上するものの、かさ密度が低下して、単位体積当たりの吸着能が低下するので、好ましくない。一方、比表面積値が小さすぎる場合には、細孔構造が充分に発達していないので、単位重量当たりの吸着能が低くなる。本発明の一つの特徴は、H/C比と比表面積とが同時に特定の数値を充足することにある。

50 【0035】また、本発明による活性多環芳香族系炭化水素の一つの特徴は、BJH法による30Åの微分細孔容積が0.4ml/g以下である点に存する。この値が大きすぎる場合には、充填密度が低下するので、好ましくない。

【0036】なお、BJH法とは、Barrett, Joyner, Halendaによって提唱された「メソ孔の分布を求める方法」(E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, J. Am. Chem. Soc., 73, 373(1951))を意味する。この方法において、微分細孔容積とは、細孔径の変化量に対する細孔容積の変化量を意味しており、一般的に $\Delta V/\Delta \log d$ で表される。ここでVは細孔容積(ml/g)を表し、dは細孔直径(Å)を表す。微分細孔容積は、“新版活性炭基礎と応用”(講談社サイエンティフィック)、p21、図1.6に記載されている様に、細孔径分布曲線のプロットに用いられる。

【0037】さらに、本発明キャパシタの電極製造材料である活性多環芳香族系炭化水素材料のもう一つの特徴は、MP法による7~8Åの細孔容積が、0.4ml/g以上である点に存する。この値が低すぎる場合には、吸着サイトとなるマイクロ孔が少なくなるので、充分な吸着能が得られない。

【0038】全細孔容積は、細孔が液体窒素により充填されていると仮定して、相対圧力 $P/P_0 \approx 1$ (P:吸着平衡圧、 $P_0$ :飽和蒸気圧(77k,  $N_2$ ))付近で吸着した窒素ガスの全量から求めることができる。

【0039】なお、MP法とは、「t-プロット法」(B. C. Lippens, J. H. de Boer, J. Catalysis, 4, 319(1965))を用いて、マイクロ孔容積、マイクロ孔面積およびマイクロ孔の分布を求める方法を意味する。MP法は、Mikhail, Brunauer, Bodorにより考案された方法である(R. S. Mikhail, S. Brunauer, E. E. Bodor, J. Colloid Interface Sci., 26, 45, (1968))。

【0040】上記の様にして得られた活性多環芳香族系炭化水素材料は、細孔容積当たりの吸着量(特にイオン有効吸着量)が多いので、キャパシタにおける電極製造用材料として極めて有用であり、さらに水処理用吸着材、排煙用吸着剤、脱臭用吸着剤などとしても有用である。

【0041】以下、本発明の一実施形態の概略を示す断面図を参照しつつ、キャパシタについて説明する。

【0042】図1に示す様に、セパレータ2を介した一対の電極1、1'が外装缶4に収納されている。セパレータ2および電極1、1'には電解液が含浸されており、電極1、1'には各々電流を外部に取り出す集電体3、3'が電気的に接続されている。なお、キャパシタの形状は、特に限定されるものではないが、フィルム型、コイン型、円筒型、箱型等種々の形状が作成可能である。

【0043】電極1、1'は、活性多環芳香族系炭化水素をバインダーにて成形したものであり、必要に応じて導電剤等を添加してもよい。電極1、1'の成形法としては、ロール成形、プレス成型、上記混合物を溶媒に分散させたスラリーを金属箔上に塗布する塗布法等の、電池用電極またはキャパシタ電極に対して提案されている

種々の方法を用いることができる。なお、導電剤を電極1、1'中に含ませる場合、導電剤としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等の炭素質、金属粉等を用いることができる。

【0044】また、電極1、1'の形状は、キャパシタの形状または大きさ、若しくはキャパシタが満たすべき特性によって適宜決定されるが、例えば、コイン型の場合には厚さ0.1~10mm程度の円盤状の電極、箱型の場合には厚さ0.1~30mm程度のシート状の電極、円筒型の場合には円柱状の電極または厚さ0.02~2mm程度のアルミニウム、ステンレス鋼などの金属集電箔を巻回した電極などを用いることができる。

【0045】電極1、1'に用いられるバインダーとしては、公知のものが使用可能である。より具体的には、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素樹脂；カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース系材料；そのたポリビニルピロリドン、ポリビニリアルコール、SBRゴム、アクリル酸樹脂などが挙げられる。これらのバインダーは、単独で使用しても良く、あるいは2種以上を併用しても良い。バインダーの添加量は、特に限定されず、活性多環芳香族系炭化水素の粒度、粒度分布、粒子形状、目的とする電極密度などに応じて、適宜決定すれば良いが、活性多環芳香族系炭化水素材料を基準として、3~30重量%程度が一般的である。

【0046】セパレータ2としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン製の微孔膜または不織布、一般に電解コンデンサー紙と呼ばれるパルプを主原料とする多孔質膜などの公知の材料を用いることができる。なお、上記のように、一般に電極間には電解液を含浸させた多孔質のセパレータで隔離されている場合が多いが、このセパレータの代わりに固体電解質あるいはゲル状電解質を用いてもよい。

【0047】電極1、1'およびセパレータ2に含浸させる電解液としては、特に限定されないが、非水系電解液を用いることが好ましく、単セル当たりの電圧が高い有機電解液を用いることがより好ましい。有機電解液としては、非プロトン性の有機溶媒に電解質を0.5~3.0mol/l程度の濃度で溶解したものが好ましい。有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、アセトニトリルなどの公知のものが使用できる。これらの有機溶媒は、単独で使用しても良く、あるいは2種以上を混合して使用してもよい。また、電解質としても、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラエチルアンモニウムヘキサフルオロフォスフェートなどの公知のものを使用することができる。これらの電解質も、単独で使用しても良く、あるいは

は2種以上を併用しても良い。

【0048】上記のように構成されたキャパシタの充電電圧は、上記有機電解液を用いる場合には、1.8~3.3V程度の範囲に設定することが好ましい。充電電圧が低すぎる場合には、利用可能な容量が減少するので好ましくないのに対し、高すぎる場合には、電解液の分解が激しくなるので、いずれも好ましくない。充電電圧は、上記の範囲内で、キャパシタの電極製造に用いる活性多環芳香族系炭化水素材料の種類、電解液の組成、使用温度、目的とする寿命などに応じて、適宜決定される。

#### 【0049】

【発明の効果】本発明で使用する活性多環芳香族系炭化水素材料は、ピッチの様な安価な原料を用いて、比較的低い温度での熱反応によって得られるので、その原料コスト、製造設備のランニングコストなどを考慮した場合、工業的価値は非常に大きい。

【0050】また、この活性多環芳香族系炭化水素材料をキャパシタにおける電極用材料として使用する場合には、キャパシタの高容量化および低コスト化に大きく貢献する。

#### 【0051】

【実施例】以下に、実施例を示し、本発明の特徴とするところをさらに明確にする

#### 実施例1

まず、活性多環芳香族系炭化水素材料の主原料であるピッチの不融化处理を行なった。すなわち、石炭系等方性ピッチ(軟化点280℃)の粉末を磁製の皿に入れ、小型円筒炉を用いて空气中で熱処理した。熱処理は、ピッチ粉末を室温から320℃まで2時間かけて昇温し、同温度に2時間保持した後、室温まで冷却し、円筒炉から取り出した。

【0052】次いで、不融化处理したピッチに熱反応助材を加え、混合した。熱反応助材としては塩化亜鉛を用いた。混合比率は、不融化ピッチ100重量部に対し、塩化亜鉛300重量部とした。これらに適量の水を加え、混合することにより、水性スラリー(固形分85重量%+水分15重量%)を得た。

【0053】次いで、上記水性スラリーを黒鉛製の皿に入れ、小型円筒炉を用いて熱反応処理を行った。熱反応処理は、窒素雰囲気下で60℃/時間の昇温速度で600℃まで昇温を行い、同温度で1時間保持し、炉中で自然冷却した後、炉から取り出した。

【0054】次いで、得られた熱反応処理物を希塩酸で洗浄した後、pH値が約7となるまで蒸留水により洗浄した。この洗浄後の熱反応処理物を乾燥することにより、所望の活性多環芳香族系炭化水素材料を得た。

【0055】得られた活性多環芳香族系炭化水素材料の元素分析を行ない、H/C比を求めた(測定装置：パーキンエルマー社製元素分析装置“PE2400シリーズ11、CHNS/0”)。

【0056】また、窒素を吸着質として、等温線の測定を行ない(測定装置：ユアサイオニクス社製“NOVA1200”)、得られた等温線からBET法により比表面積値を求めた。

【0057】全細孔容積は、相対圧力 $P/P_0 \approx 1$ ( $P$ :吸着平衡圧、 $P_0$ :飽和蒸気圧(77k、 $N_2$ ))付近で吸着した窒素ガスの全量から求めた。

【0058】直径が30Åのメソ孔容積は、BJH法により求めた。

10 【0059】7~8Åの直径を持つマイクロ孔の細孔容積は、MP法により計算した。

【0060】上記の測定および計算による結果を後記表1に示す。

【0061】次いで、上記の活性多環芳香族系炭化水素材料を粉砕し、この粉末100重量部に対し、カーボンプラック10重量部とバインダーとしてのポリテトラフルオロエチレン樹脂粉末8重量部を混合した後、プレス成形することにより、厚さ0.4mmの電極を得た。

20 【0062】上記で得られたシート状電極を1.5cm×1.5cmにカットし、150℃で2時間乾燥した。得られた電極を正極および負極とし、集電体として厚さ0.2mmのステンレスメッシュを用い、セパレータとして十分に乾燥した電解コンデンサー紙を用い、電解液として、濃度1.0mol/lのテトラエチルアンモニウム・テトラフルオロボレート( $Et_4NBF_4$ )/プロピレンカーボネート(PC)溶液を用いて、ドライボックス中でキャパシタを組み立てた。

30 【0063】次いで、得られたキャパシタを用いてイオン吸着量を求めた。イオン吸着量は、キャパシタの電気容量(F/g)として測定した。すなわち、キャパシタの最大充電電流を50mAに規制し、2.5Vで1時間充電した後、1mAの定電流にてキャパシタ電圧が0Vになるまで放電した。放電曲線の傾きから電気容量(F)を求め、正極と負極中の活性多環芳香族系炭化水素材料重量と電気容量とから、電極の重量当たりの容量(F/g)を求めた。

【0064】さらに、正極/負極の全体積と電気容量とから、電極の体積当たりの容量(F/cm<sup>3</sup>)を求めた。結果を表1に併せて示す。

#### 実施例2

40 水性スラリーを調製するに当たり、不融化ピッチ100重量部および塩化亜鉛450重量部に対し、成形助材として水溶性フェノール樹脂50重量部(固形分換算)を混合した。次いで、得られた水性スラリー(固形分85重量%+水分15重量%)を乾燥機により150℃で加熱硬化させて、不定形の成形物を得た。次いで、この成形物を黒鉛製の皿に入れ、実施例1と同様にして活性多環芳香族系炭化水素材料重量を得た後、電極を作製し、本発明によるキャパシタを組み立て、充放電を行った。得られた結果を活性多環芳香族系炭化水素材料の諸物性と併せて表1に示す。

50 比較例1

ピッチを使用することなく、水溶性フェノール樹脂/塩化亜鉛の固形分重量混合比を25/75とする以外は実施例1と同様にして熱反応処理を行って、活性多環芳香族系炭化水素を得た。そのBET法による比表面積値は、 $2050\text{m}^2/\text{g}$ と高かった。

【0065】得られた活性多環芳香族系炭化水素を用いて、実施例1と同様の手法により、電極を作成し、キャパシタを組み立て、充放電を行なった。得られた結果を活性多環芳香族系炭化水素材料の諸物性と併せて表1に示す。

【0066】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1
原料中の ピッチ比率	3/3	2/3	0/3
H/C(原子比)	0.22	0.25	0.23
比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )	1640	1810	2050
80Å細孔容積 ( $\text{ml/g}$ )	0.20	0.27	0.50
7~8Å細孔容積 ( $\text{ml/g}$ )	0.55	0.53	0.42
全細孔容積 ( $\text{ml/g}$ )	0.66	0.81	1.00
電気容量 (F)	3.88	3.55	3.26
単位重量当たり容量 ( $\text{F/g}$ )	40	40	38
単位体積当たり容量 ( $\text{F/cm}^3$ )	22	20	18

【0067】注：表1において、「単位重量たり容量」は、電極中の「活性多環芳香族系炭化水素系材料」を基準とする数値を示し、「単位体積当たり容量」は、電極全体を基準とする数値を示す。

【0068】表1に示す結果から、本発明による活性多環芳香族系炭化水素材料は、優れたキャパシタの電極製造用炭化水素材料として知られている比較例1による材料に比して、単位重量当たり容量および単位体積当たり容量において、極めて優れていることが明らかである。

10 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態の概略を示す断面図である。

【符号の説明】

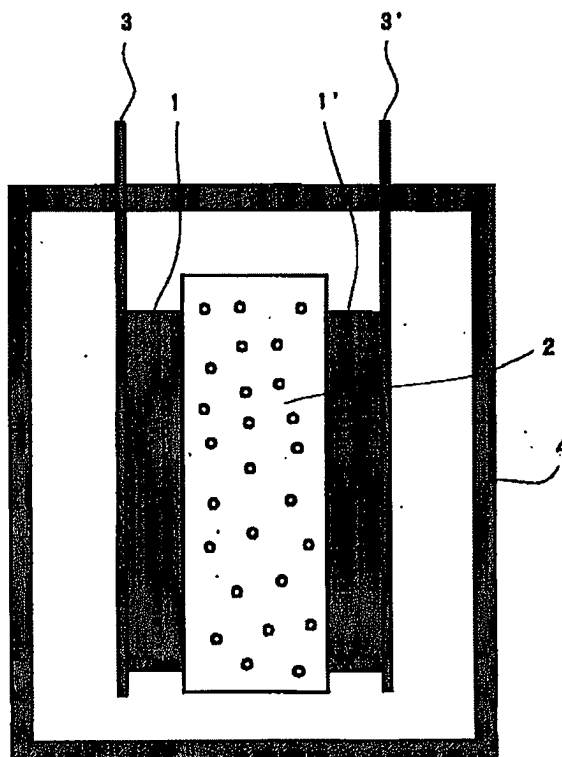
- 1、1'…電極
- 2…セパレータ
- 3、3'…集電体
- 4…外装缶

20

30



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 木下 肇  
大阪府大阪市中央区平野町4丁目1-2  
株式会社関西新技術研究所内  
(72)発明者 矢田 静邦  
大阪府大阪市中央区平野町4丁目1-2  
株式会社関西新技術研究所内

(72)発明者 吉岡 将喜  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
大阪瓦斯株式会社内  
Fターム(参考) 5H050 AA08 CA22 CB22 HA01 HA07  
HA09 HA18